

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DE LOS CONTAMINANTES, METALICOS PLOMO Y CADMIO
EN JUGOS ENLATADOS DE ACUERDO AL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO
Y ACIDEZ DE LOS MISMOS.

T E S I S

QUE PRESENTA

BENJAMIN LARA HERNANDEZ

PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

MEXICO, D.F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

OBJETIVO

I)	GENERALIDADES	
	1.- Absorción Atómica	1
	a) Definición	.
	b) Relación entre la Absorción Atómica y la Concentración Atómica.	7
	2.- El plomo y el cadmio como contaminantes	9
	a) Fuentes de contaminación	
	b) Toxicidad	11
	3.- Teoría del uso de barnices en latas	13
	a) Introducción	
	b) Tipos de barnices y su empleo	14
II)	PARTE EXPERIMENTAL	18
	1.- Características del material experimental (1 y 2).	18
	2.- Tamaño de la muestra	19
	3.- Reactivos, material y aparatos usados	
	4.- Técnica analítica empleada	
	a) Preparación de la muestra	19
	b) Determinación	20
III)	RESULTADOS	21
	1.- Manejo de la Información (tabla 1 a 5).	29 32
IV)	DISCUSION Y RESULTADOS	39
V)	CONCLUSIONES	42
	BIBLIOGRAFIA	

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es la evaluación del grado de contaminación por plomo y cadmio, que presentan los jugos de fruta enlatados de diferentes marcas comerciales, y algunos enlatados en el laboratorio, empleándose para ello la técnica de Absorción Atómica.

Aunque ya se han efectuado estudios sobre la contaminación de Plomo y Cadmio en jugos de fruta enlatados, este trabajo se efectuó con la finalidad de saber si la contaminación de los jugos comerciales ha disminuido o se mantienen sobre límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud.

1.- GENERALIDADES

1 Absorción Atómica

a) Definición

Si un vapor contiene átomos libres de un elemento en el estado basal y es iluminado por un haz luminoso irradia luz de una frecuencia característica a la del elemento presente en el vapor, los átomos neutros libres, pueden absorber la frecuencia resonante. Los átomos excitados regresan a su estado original de energía reemitiendo a la misma frecuencia.

En realidad cuando tal vapor es iluminado por un rayo de luz apropiada, un átomo en ese estado absorbe un fotón de luz y la energía del fotón produce un cambio en la distribución de un electrón en el átomo pasando este al llamado estado excitado. La energía neta de este estado, es igual a la energía del fotón absorbido. Como cada especie de átomos puede existir solamente en ciertos estados excitados con energías definidas, solamente fotones de energía definidos pueden ser absorbidos (las energías definidas corresponden a frecuencias definidas y estas a longitudes de onda definidas). En otras palabras, solamente los fotones de estas longitudes de onda, corresponden a las líneas del espectro de Absorción Atómica del elemento absorbido.

Para un conocimiento preliminar del fenómeno de Absorción Atómica, observe la figura (1), la cual muestra la transición entre el nivel de energía o estado E al estado $E + hv$. Esta transición es producida en un átomo como resultado de la absorción de energía radiante correspondiente a la frecuencia ν . El regreso del nivel superior a el nivel E está acompañado por emisión

de energía radiante (1).

1) La diferencia de energía entre dos niveles, está relacionada a la frecuencia por ecuación $E - E_2 = h\nu$ donde $\nu = c/\lambda$; en la cual $c =$ velocidad de la luz y $\lambda =$ longitud de onda.

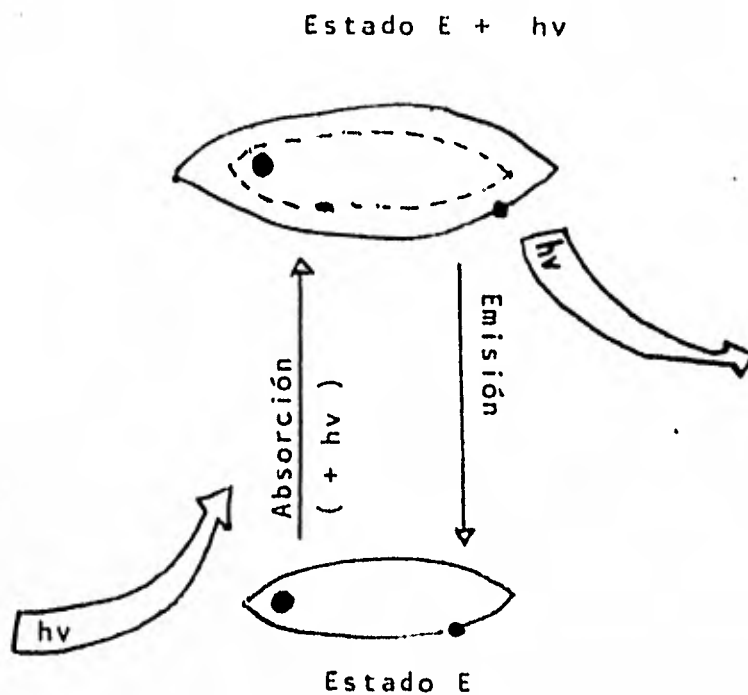


FIG. 1

Este es el fenómeno excitación y radiación, tradicionalmente utilizado y llamado proceso de excitación en fotometría de emisión de flama. Sin embargo hay -- una diferencia fundamental, la energía proporcionada en el método de absorción en la forma de radiación-- la flama

solamente ayudará a producir la población de átomos - y en la fotometría de emisión de flama la energía es proporcionada por la propia flama, la cual atomiza y energiza al mismo tiempo. En la figura (2) un diagrama más elaborado muestra una comparación del proceso implicado en emisión y absorción atómica, cuando un átomo del nivel de energía E es llevado al nivel $E + hv$. Este proceso ha sido distribuído dentro de tres etapas consecutivas para cada caso.

En la emisión se puede suponer, que el átomo recibe la energía en la forma de energía térmica en la fuente de excitación (ejemplo en la flama). Una parte de la energía proporcionada es usada en la excitación del átomo en la cual regresa la energía en forma de radiación en la longitud del onda característica del elemento implicado y de acuerdo con la diferencia de energía entre los dos niveles.

Esta energía radiante es transmitida en todas direcciones, pero el espectrofotómetro emplea solamente la fracción de la luz transmitida que penetra a través de la abertura hacia el eje óptico (según las características ópticas del instrumento establecido)

En el caso de la absorción (vea la figura 2) un rayo de luz de intensidad definida y una longitud de onda específica viene de la fuente y pasa a través del medio absorbente. Si no hay absorción (como ocurre cuando una solución blanco se rocía dentro de la flama) toda la luz debe pasar la entrada óptica del espectrofotómetro. Pero si hay átomos (átomos libres neutros en el estado basal) que puedan absorber una parte de la energía radiante, esta parte se emplea en su excitación, estos átomos naturalmente también regresan energía radiante pero esta es transmitida en todas direcciones y en

muchos casos la fracción captada por el espectrofotómetro no produce disturbios notables en la medida de la radiación.

En la interpretación de la figura 2, para el caso de absorción, se debe entender que el estado basal de energía, corresponde al estado de los átomos neutros libres.

En realidad este fenómeno no es tan simple. Si una solución (una solución acuosa de una sal) es introducida dentro de una flama de rocío fino, ocurre un proceso complejo. Algunas etapas son completamente simples, es el caso de los fenómenos físicos de evaporación de soluciones y vaporización de sólidos, otros son procesos químicos más complicados que implican descomposición térmica de los compuestos existentes en forma gaseosa y también hay transiciones de estado no excitados y regresos al estado inicial por la emisión de energía radiante, observándose que los grandes estados de energía son alcanzados por los átomos en la flama debido a la energía térmica proporcionada, la cual incrementa la energía cinética de las especies atómicas y esta energía cinética aumentará como una consecuencia de la colisión inelástica producida ahí.

En la figura 3 están representadas la evaporación, vaporización de sólidos y disociación térmica, mostrándose la disminución del tamaño de las gotas hasta el momento en el cual el vapor atómico se forma.

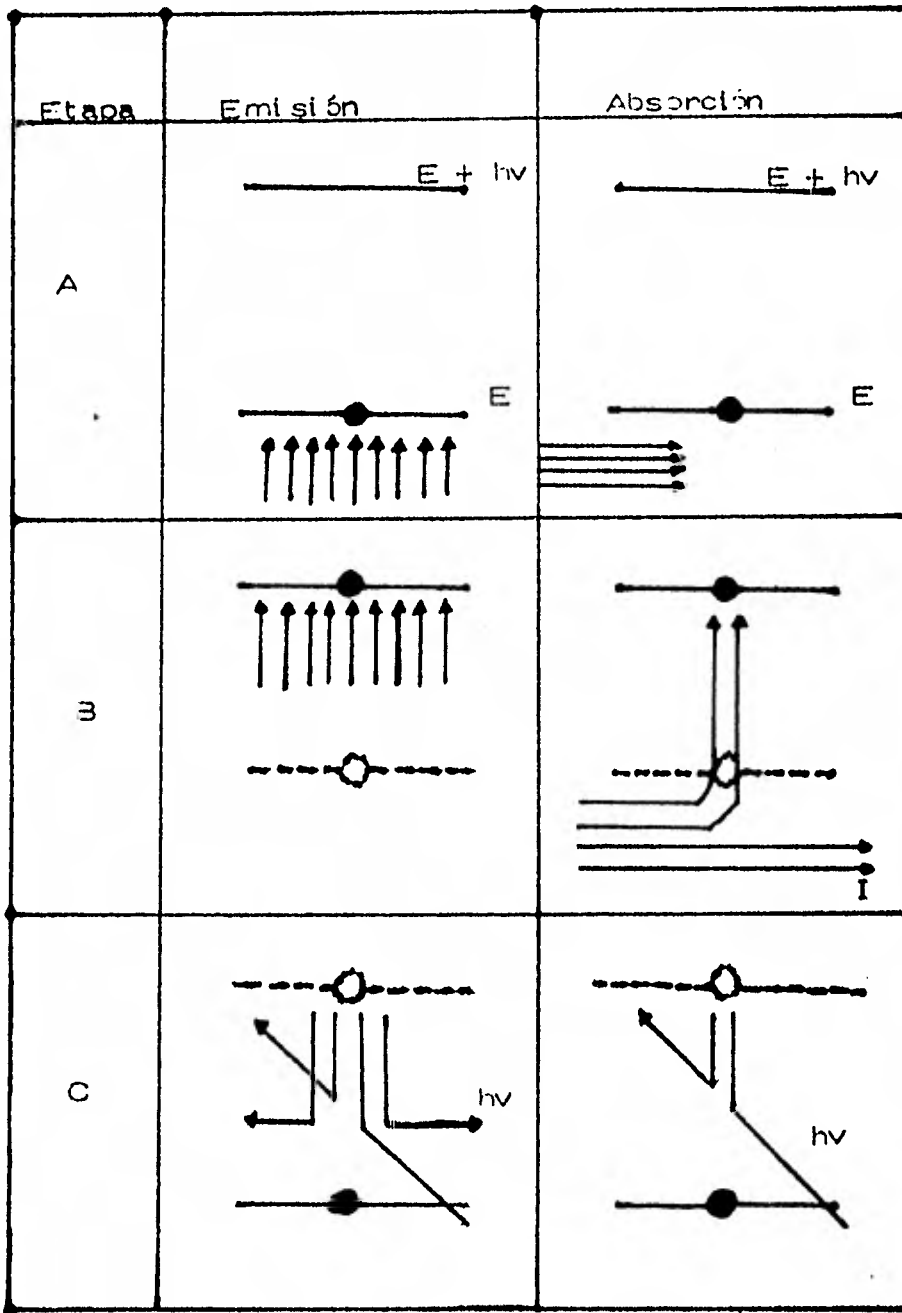


FIG. 2

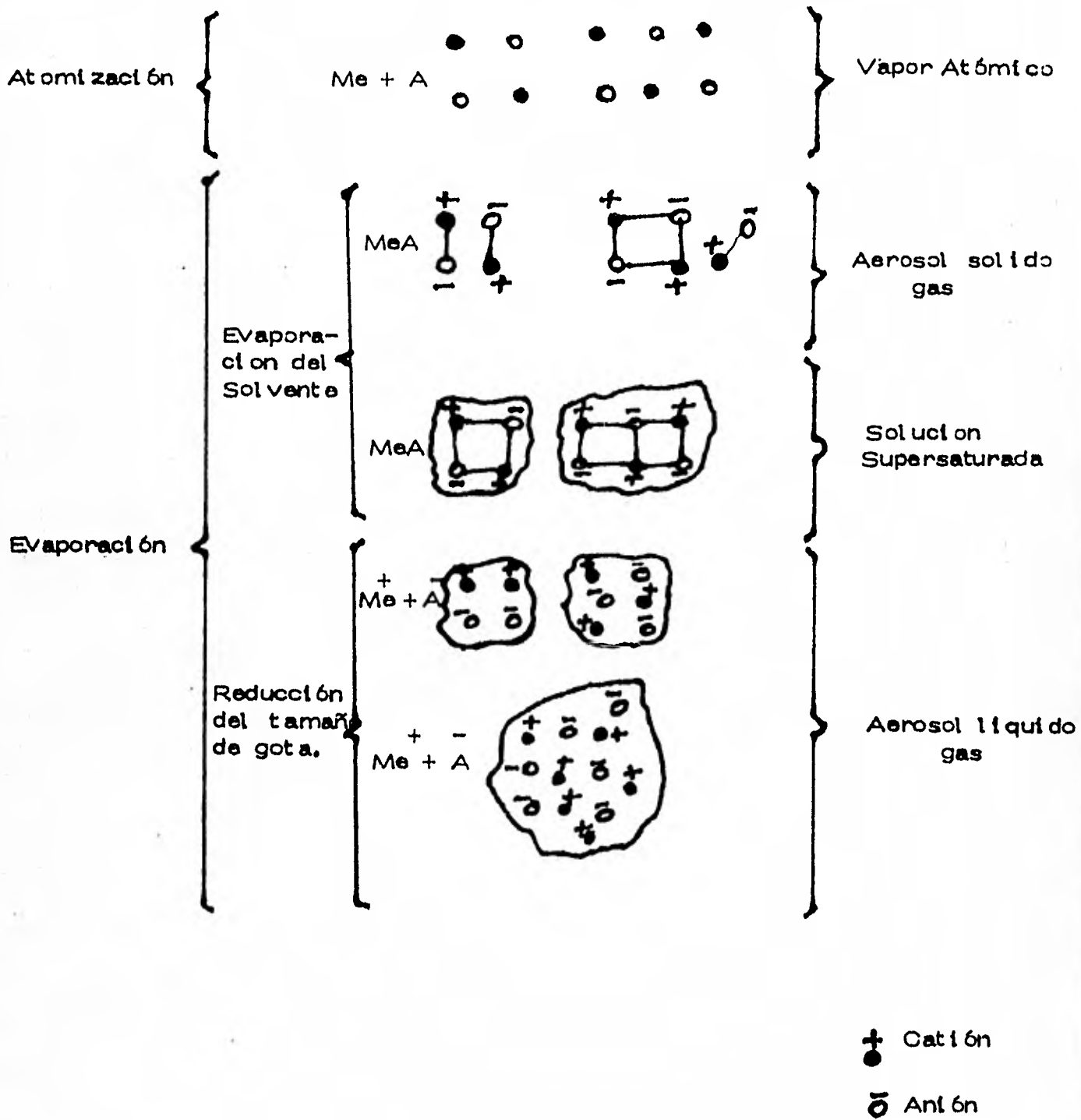


Fig. 3

b) Relación entre la Absorción Atómica y Concentración Atómica.

La relación entre la absorción y la concentración atómica esta definida en las leyes fundamentales de la absorción de la luz las cuales son:

1) Ley de Lambert

La porción de la luz absorbida por un medio transparente es independiente de la intensidad de la luz incidente y, en cada una de las capas sucesivas del medio se absorbe una fracción igual de la luz que pasa a través de él.

2) Ley de Beer

La absorción de la luz es proporcional al número de especies absorbidas en la muestra.

La combinación de las leyes de Lambert y Beer (1), (2), puede expresarse matemáticamente como:

$$- (abc)$$

$$P_t = P_o e^{-abc}$$

o sea: $\log_{10} \frac{P_o}{P_t} = abc = \text{absorbencia}$

Donde: P_o = Intensidad de la radiación incidental
 P_t = Intensidad de la radiación transmitida.

a = Coeficiente de absorción (absortividad)

b = Espacio de la trayectoria de absorción

c = Concentración de átomos absorbidos.

Esto es, la absorción es proporcional a la concentración del espacio de la trayectoria de absorción dado en cualquier longitud de onda conocida.

La "absorbencia" es una medida de la cantidad de luz absorbida por los átomos bajo condiciones específicas, y esta es una medida de interés ya que la Ley de Lambert-Beer permite relacionar la absorbencia medida y la concentración del elemento analizado en la muestra.

La forma más simple de emplear el método de absorción atómica es en la medida de la absorbencia de soluciones estándar donde la concentración es conocida y así comparar estos resultados con la absorbencia obtenida de muestras desconocidas.

Convencionalmente la calibración y comparación con estándares puede hacerse gráficamente. Una gráfica de calibración es preparada para cada situación relacionando la concentración del elemento a la absorbencia medida.

Bajo la Ley de Lambert-Beer, esta gráfica será lineal y la concentración desconocida de las muestras puede ser determinada por simple interpolación en la gráfica.

2.- El Plomo y el Cadmio como Contaminantes

a) Fuentes de Contaminación

Los metales pesados están ampliamente distribuidos por toda la corteza terrestre y esto hace inevitable - que se puedan detectar trazas de ellos virtualmente en todas las plantas y animales y por lo tanto en nuestros alimentos (11).

No es fácil determinar la cantidad de metales pesados que el hombre tolera en su dieta. La absorción el transporte y las biotransformaciones de Plomo y Cadmio que se llevan a cabo en las plantas y animales que forman parte directa o indirecta de la alimentación humana, así como los efectos que tienen sobre el hombre dependen de múltiples factores (4).

El principal factor de la contaminación por Pb, - particularmente en los alimentos de origen vegetal, es la depositación aérea de los residuos emitidos a la atmósfera en los gases de combustión de los vehículos de motor que utilizan combustibles con tetraetilo de plomo como agente antidetonante (2).

Otras fuentes son la incineración de carbón y residuos domésticos, así como los humos no depurados de algunas instalaciones industriales.

Otras posibles fuentes de contaminación que han sido motivo de preocupación la constituyen los envases metálicos de los alimentos en sus diversas formas, según sea el pH, la mineralización y otros factores, pueden llegar por lixiviación hasta los alimentos o las bebidas. Indicios de plomo procedente de dichos envases (12).

Se admite que el uso de tuberías de plomo para los abastecimientos de agua potable y especialmente para agua blanda o ablandada no es aconsejable. Los envases de hojalata con costuras soldadas se han inves

tigado como posibles fuentes de contaminación por plomo para una diversidad de alimentos (3).

El recubrimiento de estaño en sí mismo contiene poco plomo o nada, pero la soldadura empleada para la costura puede contener hasta 90% de plomo y por lo tanto se ha estudiado el efecto sobre la disolución de plomo en las conservas del tipo de aleación soldante utilizada para la fabricación de los envases sin encontrar una influencia significativa, por lo tanto se recomienda la utilización de aleaciones ricas en plomo (98% de Pb y 2% de Sn) dada su mejor resistencia mecánica (2).

Se ha encontrado también que las concentraciones medias de Pb en las conservas preparadas y enlatadas en envases barnizados, es significativamente mayor que en los envases de hojalata no barnizados (2).

Otros factores tales como la cantidad y distribución de las partículas de soldadura en los envases, la acidez del producto envasado y las condiciones de almacenamiento también han sido postulados como posibles influencias en la contaminación por plomo (2)

El cadmio, también puede entrar en el medio ambiente incluida la cadena alimenticia del hombre como contaminante. El cadmio se asocia muy de cerca con el Zinc en depósitos naturales y es absorbido del suelo por las plantas (4).

El origen de contaminación del medio ambiente por cadmio, sin embargo ha aparecido mas recientemente. Como el plomo, el cadmio se volatiliza facilmente a temperaturas de operación de operación en procesos industriales comunes.

Las concentraciones del cadmio en alimentos agua, aire y en la mayoría de los líquidos y tejidos del organismo son muy bajas, sin embargo dichas concentraciones son altamente nocivas.

Como el cadmio se disuelve en ácidos orgánicos débiles presentes en muchos alimentos, debería limitarse el uso de utensilios recubiertos de cadmio en la industria alimentaria (4).

La gran cantidad de cadmio en la atmósfera, resulta de la incineración de chatarra de fierro y procesos metalúrgicos. El cadmio no está presente en el petróleo pero está presente en aceites y llantas para automotores y el contenido en suelos de cultivo, adyacentes a las grandes autopistas, muestra una distribución similar a la del plomo (2).

La presencia de cadmio en suelo ha recibido poca atención pero los vegetales cultivados en terrenos altamente tratados con fertilizantes fosfatados, muestran un incremento apreciable en el contenido de éste (12).

b) Toxicidad

Los oligoelementos, componentes alimenticios, -- cumplen una función metabólica bien definida cuando se encuentra en las cantidades y proporciones correctas -- pero pueden representar graves riesgos al consumidor -- cuando se presentan en cantidades excesivas, sobre todo aquellos que son tóxicos como el plomo y cadmio, debido a su capacidad de acumulación en el organismo (7).

Las plantas generalmente no absorben cantidades de plomo del suelo.

Se sabe muy poco de las transformaciones biológicas de Cadmio y Plomo de la toxicidad relativa de las diferentes formas de estos metales, además como son eliminados sólo parcialmente, la ingestión continúa de estos elementos, aún a muy bajas concentraciones por largos períodos puede originar una acumulación tóxica.

Tanto el plomo como el cadmio presentan vidas medias biológicas extremadamente largas en el hombre, --

4 y de 16 a 33 años respectivamente, explica la mencionada acumulación (7).

Los peligros asociados con la contaminación de alimentos por plomo han sido reconocidos y se ha legislado para controlar el nivel del plomo en alimentos para consumo humano.

El Comité mixto Organización para la Agricultura y Alimentación/Organización Mundial de la Salud (FAO/OMS) sobre aditivos alimentarios ha estimado conveniente establecer un límite a la ingestión de plomo por el hombre, habiéndose fijado este provisionalmente en 3 mg/semana por persona, equivalente a 0.05 mg/kg de peso corporal (3).

Por lo tanto, se tiende a fijar límite para el contenido de plomo en los distintos alimentos y no considerar aptos para el consumo, aquellos productos que los superan fijándose este límite en 0.3 ppm para los jugos de frutas (7).

Para el cadmio se propone una ingestión semanal tolerable provisional de 0.4-0.5 ppm por individuo, lo que significa que la ingestión total no debe pasar de aproximadamente 1 μg /kg de peso corporal por día. El límite fijado para el contenido de cadmio en los distintos alimentos se ha fijado provisionalmente en 0.05 ppm (3).

3.- Teoría del uso de barnices en latas

a) Introducción

Los revestimientos orgánicos-barnices-aplicados sobre la hojalata, proporcionan en general, una adecuada protección contra la corrosión de la misma, con lo que el tiempo que limitan la contaminación metálica del -- producto envasado mejoran sensiblemente el aspecto interior del envase y permiten el empleo de hojalatas de bajo recubrimiento de estaño.

Ahora bien, el barnizado de la hojalata no significa por sí mismo la completa eliminación de los problemas de envasado. La presencia de barniz origina un -- cambio radical en la naturaleza de las interacciones en vase-producto; el efecto principal atribuible a la película de Barniz es la modificación del reparto de superficies metálicas libres-estaño y fierro- con respecto -- a la situación que tiene lugar en los envases de hojalata desnuda, lo que modifica las relaciones electroquímicas de estas superficies metálicas y puede dar lugar a la aparición de problemas de corrosión peculiares.

La eficacia protectora de la película de barniz -- viene determinada tanto por las características físico-químicas del propio barniz y su compatibilidad con el producto a envasar como por las condiciones de aplicación sobre el soporte metálico y su capacidad para resistir las deformaciones propias de la fabricación del envase metálico.

La aptitud del barniz para el envasado de un producto en particular depende entre otros factores relacionados con su aplicación sobre la hojalata y con la fabricación del envase, de la naturaleza química de la resina.

El espesor de la película de barniz es uno de los

factores que determinan el comportamiento de la hojalata barnizada, en especial a lo que se refiere a sus características mecánicas. Los diferentes tipos de barnices utilizados presentan para este parámetro un valor óptimo de forma que la aplicación de películas más finas reduce su resistencia química y mecánica, al tiempo que no cubre adecuadamente la superficie y por el contrario, un peso excesivo ocasiona problemas mecánicos en la fabricación de los envases.

b) Tipos de Barnices y su Empleo

1. Resinas Naturales

1. Oleoresinas

Son gomas y aceites naturales ejemplo, cuando un aceite natural es horneado sobre el metal, se forma una capa oleoresinosa la cual es muy durable.

Si los barnices oleoresinosos son usados para empacar productos conteniendo mucha proteína: ejemplo, carne y pescado etc., en las cuales el azufre presente proviene de los aminoácidos, este dará lugar a una mancha negra de sulfato de estaño que se forma bajo esmalte y si el acero esta expuesto se rasgara completamente hasta dar un precipitado negro muy fuerte de sulfato de hierro y estos precipitados negros pueden hacer que el producto sea rechazado. Si se emplea una lata común para carne, aparecera dentro de esta un color azul o negro en forma de hojuelas. Para evitar este problema se incorpora ZnO al 15% en pequeñas partículas al barniz antes de que este sea horneado.

El Zinc forma un sulfito blanco, el cual no aparecerá como una mancha.

Estas latas con "resistencia al sulfuro" no se deberán emplear en las frutas porque la acidez de estas puede disolver el zinc.

2. Resinas Sintéticas

Los barnices basados en estas resinas son los de origen más reciente.

I.- Tipo Fenolicas

Muy fuertes y resistentes al ataque químico. No requieren adición de ZnO para resistir a la mancha del sulfito y por lo tanto son muy recomendables para el enlatado de carnes y pescados. Algunas veces le imparten un sabor peculiar a algunos productos y son bastante quebradizos.

II.- Vinílicos

Muy fuertes y libres de sabores. Buenos para las cervezas y productos susceptibles a los sabores metálicos. Debido a que no resisten temperaturas de esterilización son recomendadas para productos calentados -- abajo de los 200°F.

III.- Epoxiresinas

Lo más nuevo en el revestimiento de latas. Alta resistencia al calor-flexible-libre de sabores pero -- muy alto su costo y por lo tanto son empleados solamente cuando una capa de barniz es la satisfactoria.

c) Solubilización del plomo

Se ha encontrado que el empleo de hojalata barnizada da lugar a un incremento de la disolución de plomo, con respecto a los envases de hojalata desnuda. El aumento de la cantidad de la disolución de plomo producido por la presencia de barniz en el envase puede -- justificarse teniendo en cuenta las bases electroquímicas del proceso de disolución metálica. En la mayor parte de las conservas vegetales, la aleación soldante estaño-plomo del envase en contacto con el producto --

envasado presenta un potencial positivo-noble con respecto al del estaño y hierro por lo que deberá actuar como cátodo del sistema electroquímico formado en el envase, dependiendo la velocidad de corrosión de las superficies relativas de las áreas metálicas anódicas y catódicas libres, así como de otros factores relativos a la naturaleza del medio electrolítico.

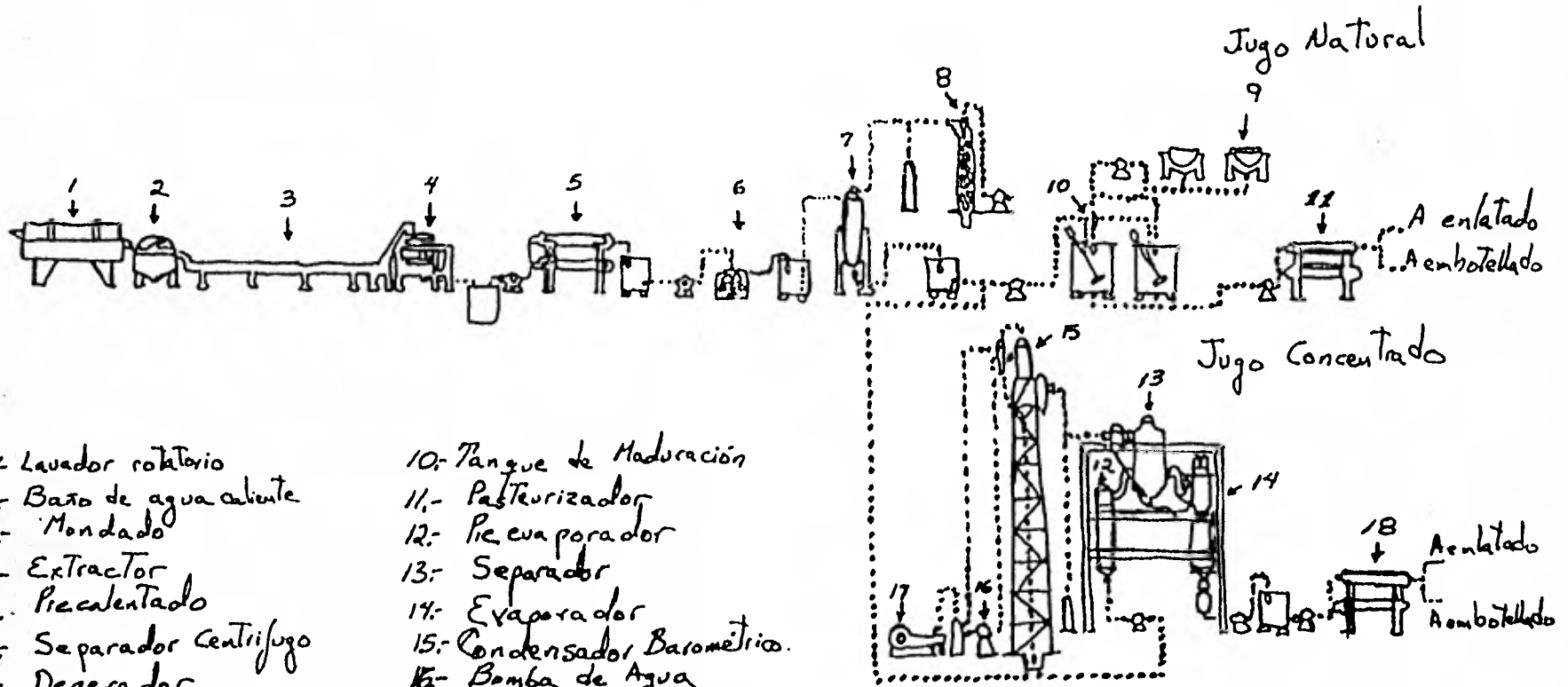
Se ha encontrado que en el comportamiento relativo del sistema estaño-hierro-plomo, las áreas metálicas expuestas en un envase de hojalata desnuda están en la relación 100 Sn: 10Fe: 1Pb, mientras que en un envase de hojalata barnizada la relación es 1 Sn: 1Fe: 1 Pb, y se pone de manifiesto que al pasar de un sistema de áreas iguales-envase barnizado, a la situación supuesta en un envase desnudo, la velocidad de disolución de plomo disminuye en forma notable.

La naturaleza del producto envasado constituye un factor determinante en la cantidad de la disolución del plomo.

Se ha encontrado que ciertas conservas presentan elevadas concentraciones de plomo debido a que se encuentran en un medio electrolítico constituido básicamente por ácido acético. En este medio se mantiene el orden teórico de los potenciales de oxidación de los distintos metales presentes, lo que se traduce en una mayor disolución relativa de plomo y hierro de forma que las concentraciones de ambos metales están correlacionados significativamente.

Un examen minucioso del estado del barnizado de los envases revela que, en general la mayor disolución de plomo tiene lugar en los de más baja porosidad y película de barniz mejor aplicada que, a su vez, presentan la costura lateral dañada o mal barnizada.

Fig 4. Diagrama de Flujo para la Elaboración de Jugos de Frutas



- 1.- Lavador rotatorio
- 2.- Baño de agua caliente
- 3.- Mondado
- 4.- Extractor
- 5.- Precalentado
- 6.- Separador Centrifugo
- 7.- Deaerador
- 8.- Ejector de Agua
- 9.- Tanque de Jarabe

- 10.- Tanque de Maduración
- 11.- Pasteurizador
- 12.- Pie evaporador
- 13.- Separador
- 14.- Evaporador
- 15.- Condensador Barométrico.
- 16.- Bomba de Agua
- 17.- Bomba de Vacío
- 18.- Pasteurizador

11. PARTE EXPERIMENTAL

1.- Características del material experimental

Se seleccionaron 5 marcas comerciales de jugos enlatados de las siguientes frutas.

Durazno

Manzana

Naranja

Piña

Toronja

En el laboratorio se enlataron jugos de manzana, naranja, piña y toronja los cuales actuaron como testigos de tiempo del enlatado de los jugos de frutas comerciales, ya que no se obtuvo el tiempo preciso en que estos jugos fueron enlatados. El procedimiento que se siguió para el enlatado fué el siguiente.

- 1.- Lavado
- 2.- Pelado
- 3.- Cortado
- 4.- Extracción del jugo
- 5.- Llenado
- 6.- Agotado
- 7.- Engargolado
- 8.- Esterilizado
- 9.- Enfriado
- 10.- Almacenamiento

Las latas se mantuvieron a temperatura ambiente durante el tiempo que duró el experimento, con el objeto de imitar las condiciones en que se encuentran los jugos en el comercio.

Estos jugos se seleccionaron porque son los más consumidos por el público según encuesta realizada en

las empresas manufactureras y comerciales.

El tipo de lata que se empleó en los jugos enlatados en el laboratorio estaba recubierto de barniz - epoxifenolico en las tapas como en el cuerpo.

2.- Tamaño de la muestra

La cuantificación de plomo y cadmio se efectuó cada 15 días durante 12 semanas, en dos latas de jugo - analizados individualmente, cada determinación se hizo por duplicado.

Se analizaron, por lo tanto, 6 jugos de cada sabor y marca comercial lo que dió un total de 30 muestras evaluadas.

3.- Reactivos y Material Aparatos Usados

HNO_3	Espectrofotómetro Perkin Elmer Mod. 503
HClO_4	pH metro Beckman Mod 7
Agua tridestilada	Parrilla de 6 planchas marca Labconco

Papel filtro No. 41

Embudos

Matraces erlenmeyer 250 ml

Probetas 100ml

Pipetas 10 ml

Matraces aforados 100 ml

4.- Técnica Analítica Empleadas

a) Preparación de la muestra

Se tomaron 50 ml de jugo y se colocaron en un matraz erlenmeyer de 250 ml, se le añaden 15 ml de HNO_3 y se someten a reflujo durante 30 minutos. La muestra se deja enfriar un poco, se le agregan 5ml de HNO_3 y -

10ml de HClO_4 y se somete nuevamente a reflujó durante media hora más. Pasado este tiempo se deja enfriar completamente hasta total desaparición de humos y hasta llegar casi a la transparencia total.

Posteriormente se filtra a través de papel Whatman No. 41 y se afora a 100ml.

Precaución: El HClO_4 puede originar violentas explosiones con la materia orgánica, al formarse KClO_4 pero el tratamiento previo con HNO_3 concentrado las evita.

b) Determinación

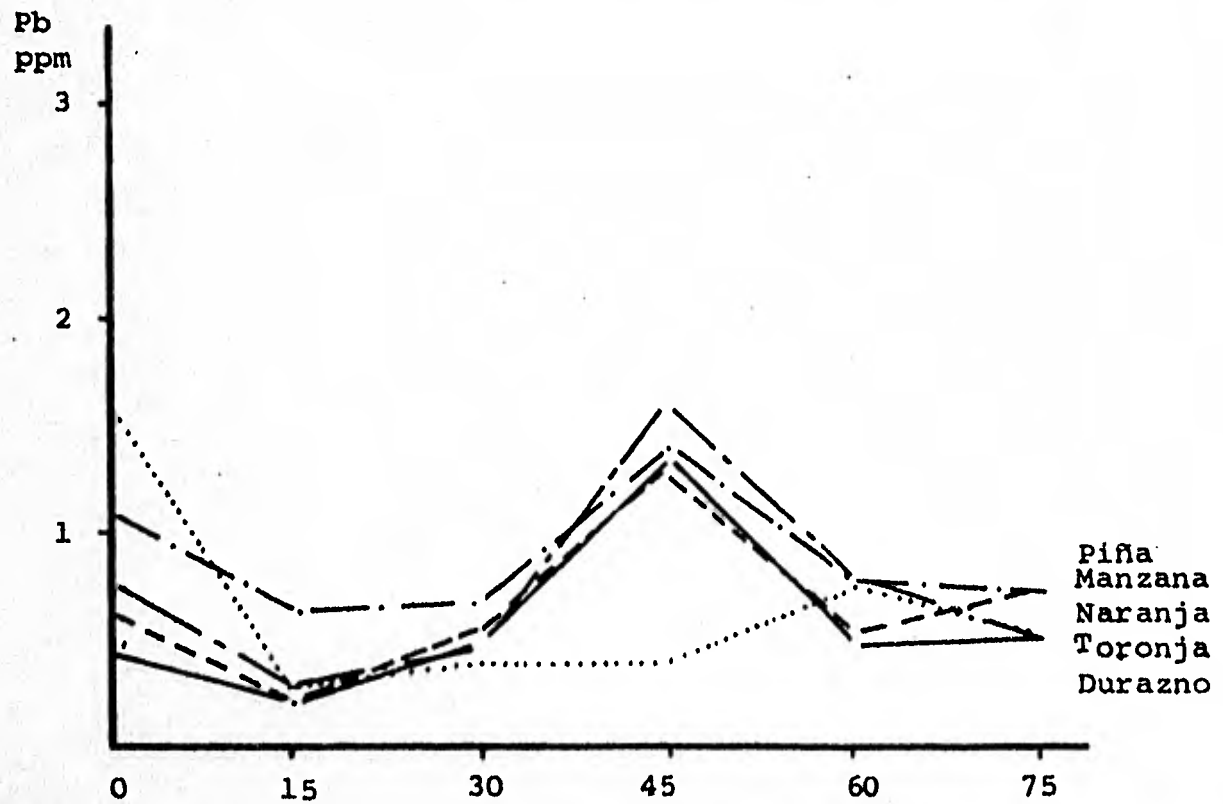
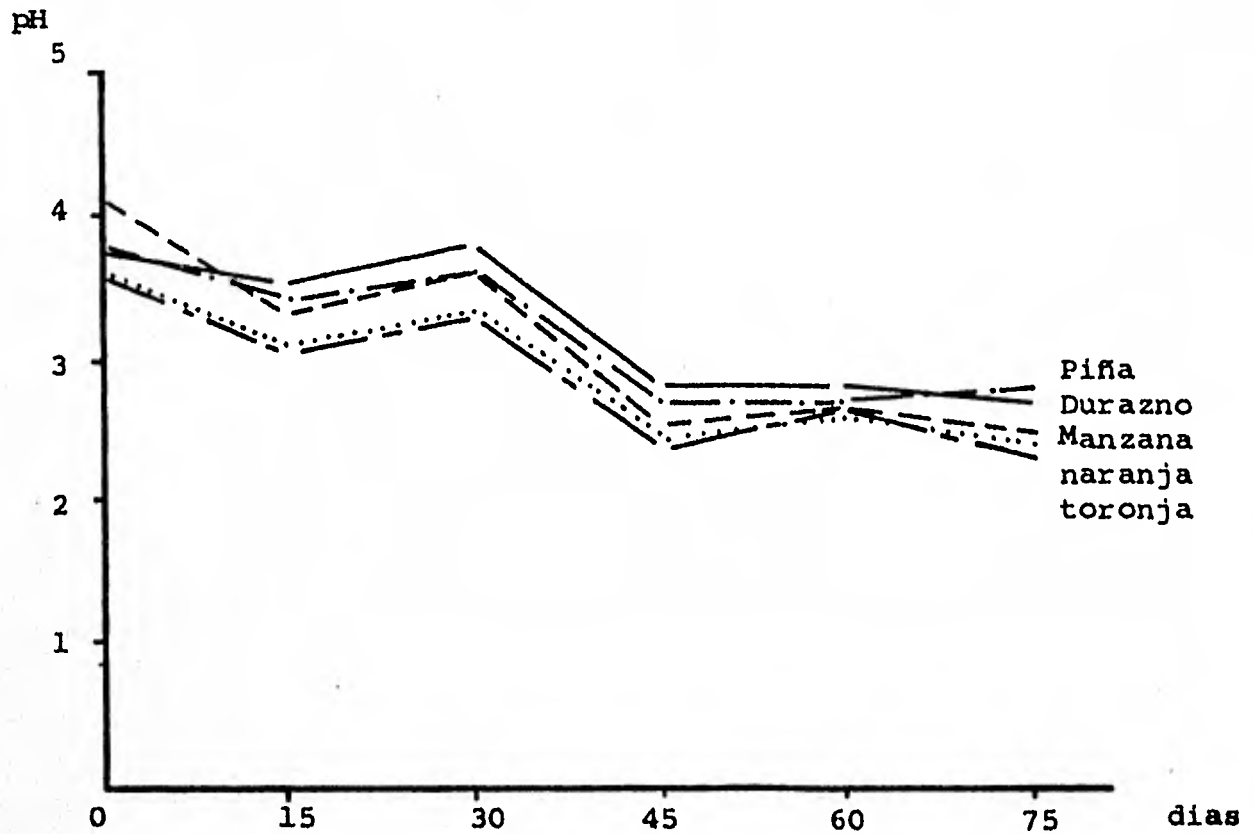
La muestra así preparada es analizada en un espectrometro de Absorción Atómica en los siguientes parámetros para plomo y cadmio recomendados por el manual de operaciones del aparato.

	Pb	Cd
Longitud de onda (nm)	283.3	228.8
Slit (abertura)	4	4
Tipo de flama	Aire-Acetileno	Aire-Acetileno

III.- RESULTADOS

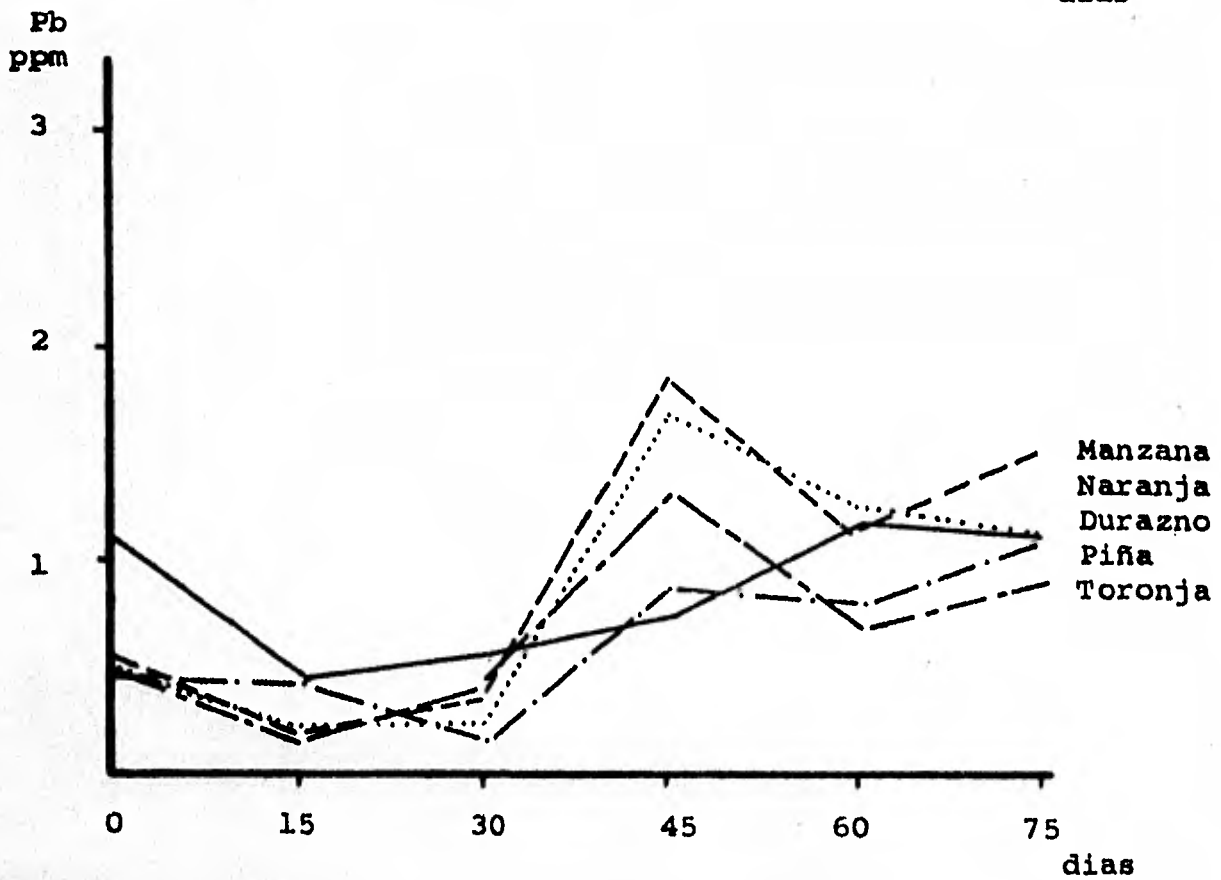
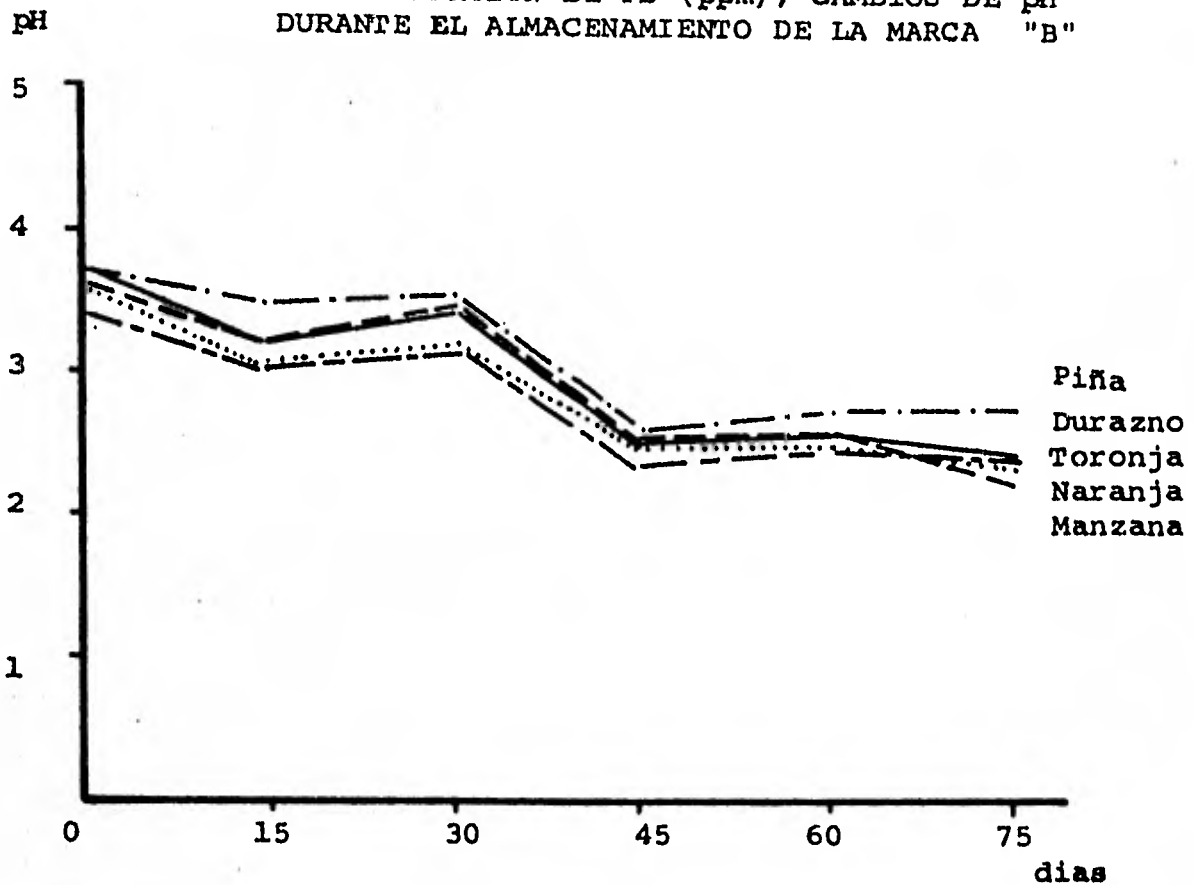
Los resultados obtenidos se presentan en las gráficas 1 a 7 .

GRAFICA 1
 CONCENTRACION DE Pb (ppm), CAMBIOS DE pH
 DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LA MARCA "A"

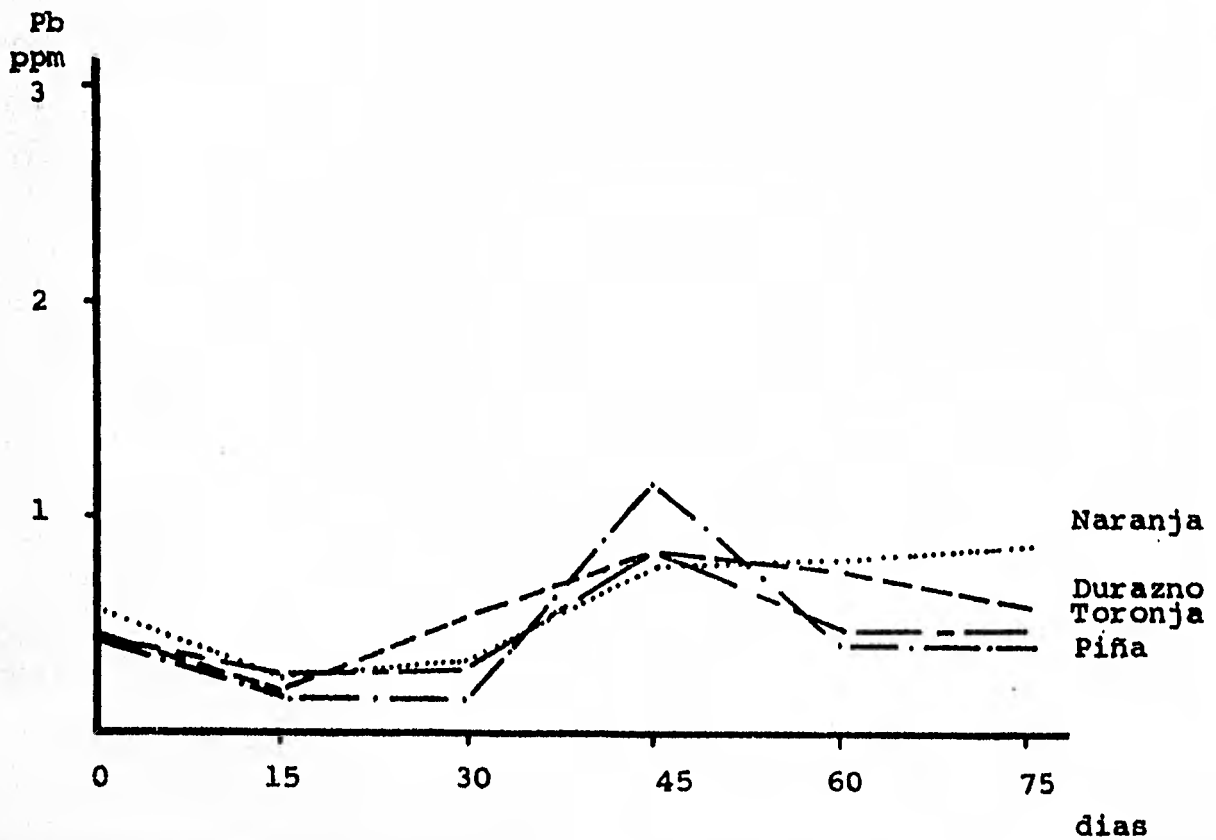
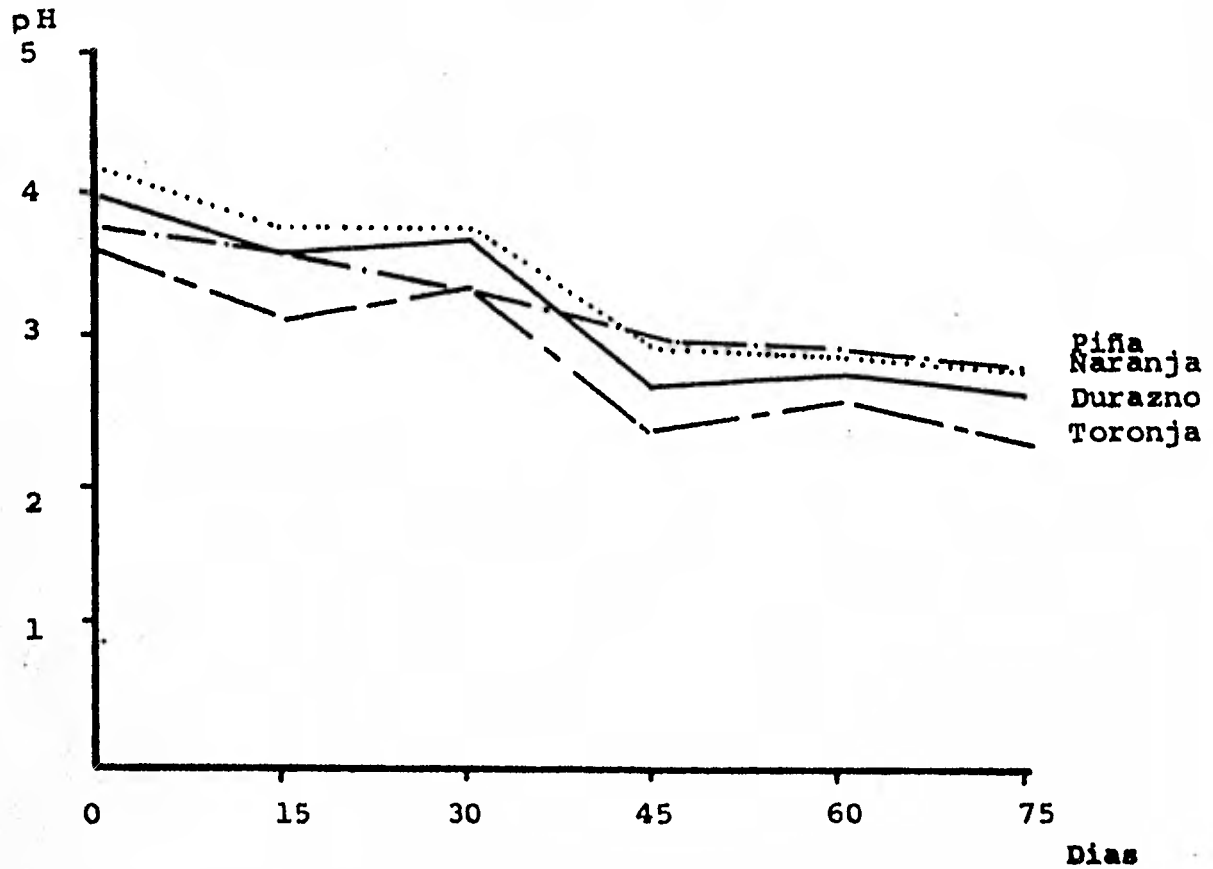


GRAFICA 2

CONCENTRACION DE Pb (ppm), CAMBIOS DE pH DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LA MARCA "B"

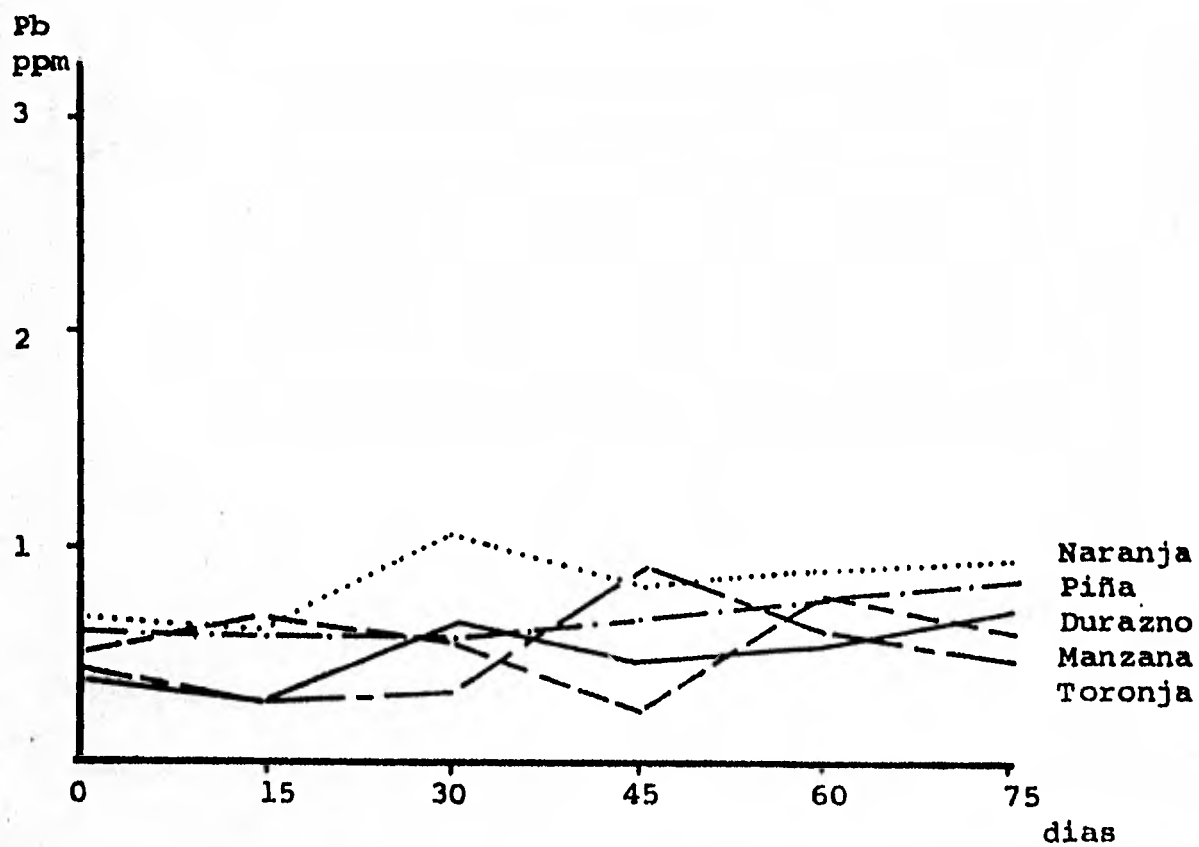
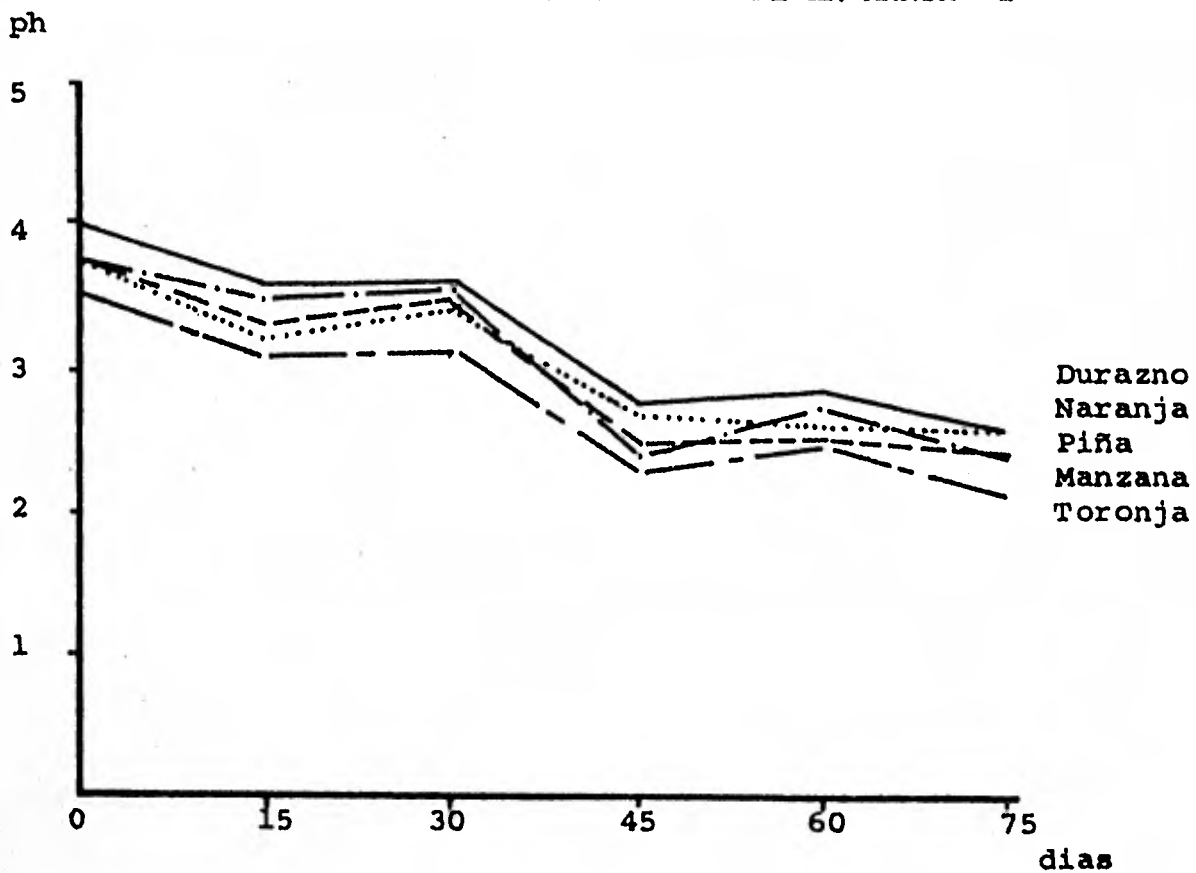


GRAFICA 3
 CONCENTRACION DE Pb (ppm), CAMBIOS DE pH
 DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LA MARCA "C"



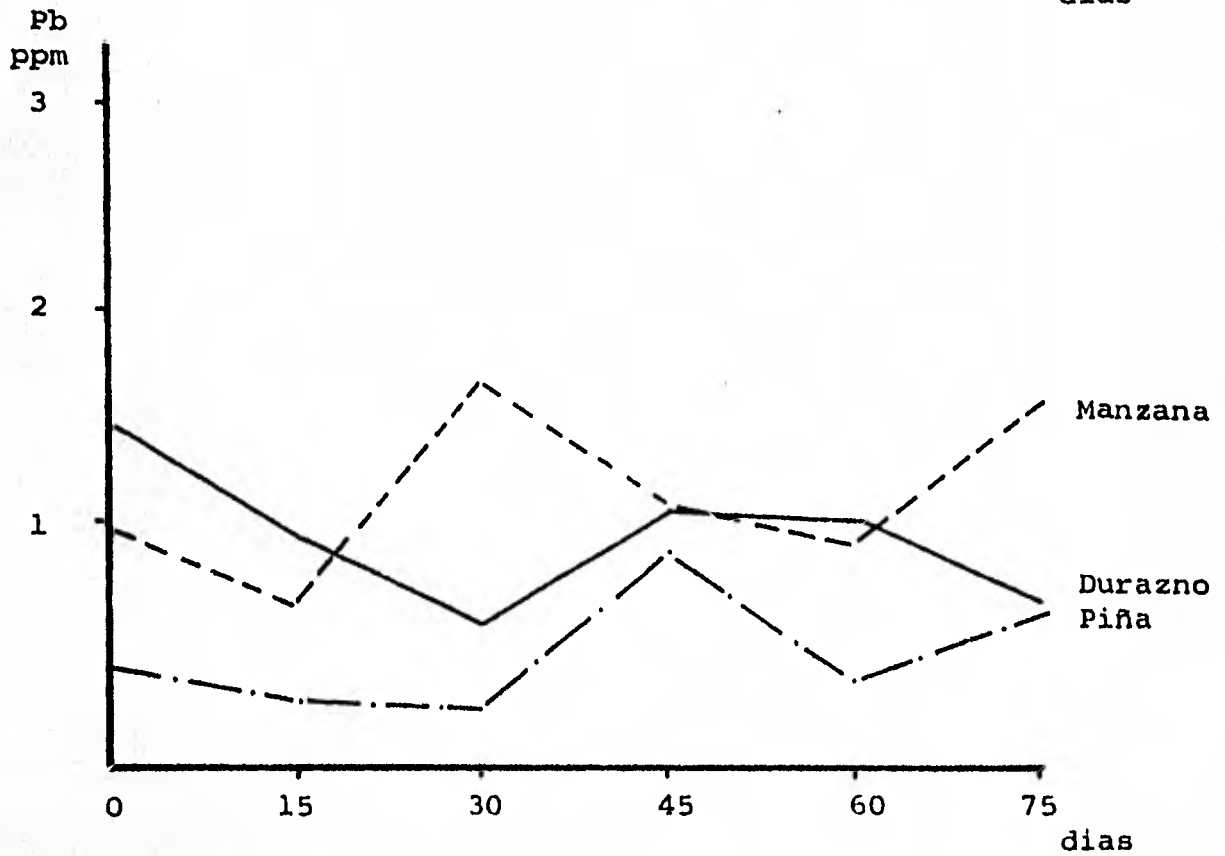
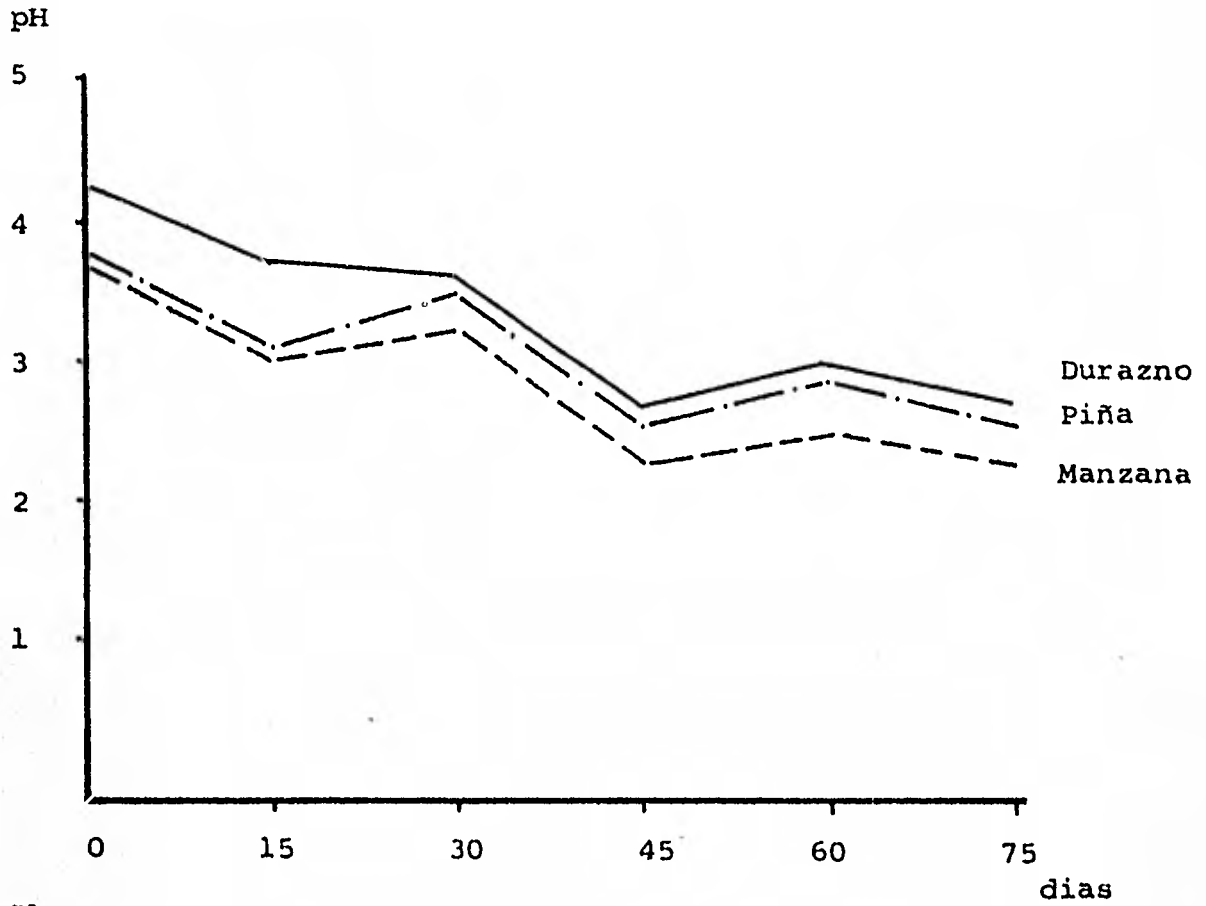
GRAFICA 4

CONCENTRACION DE Pb (ppm), CAMBIOS DE pH DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LA MARCA "D"



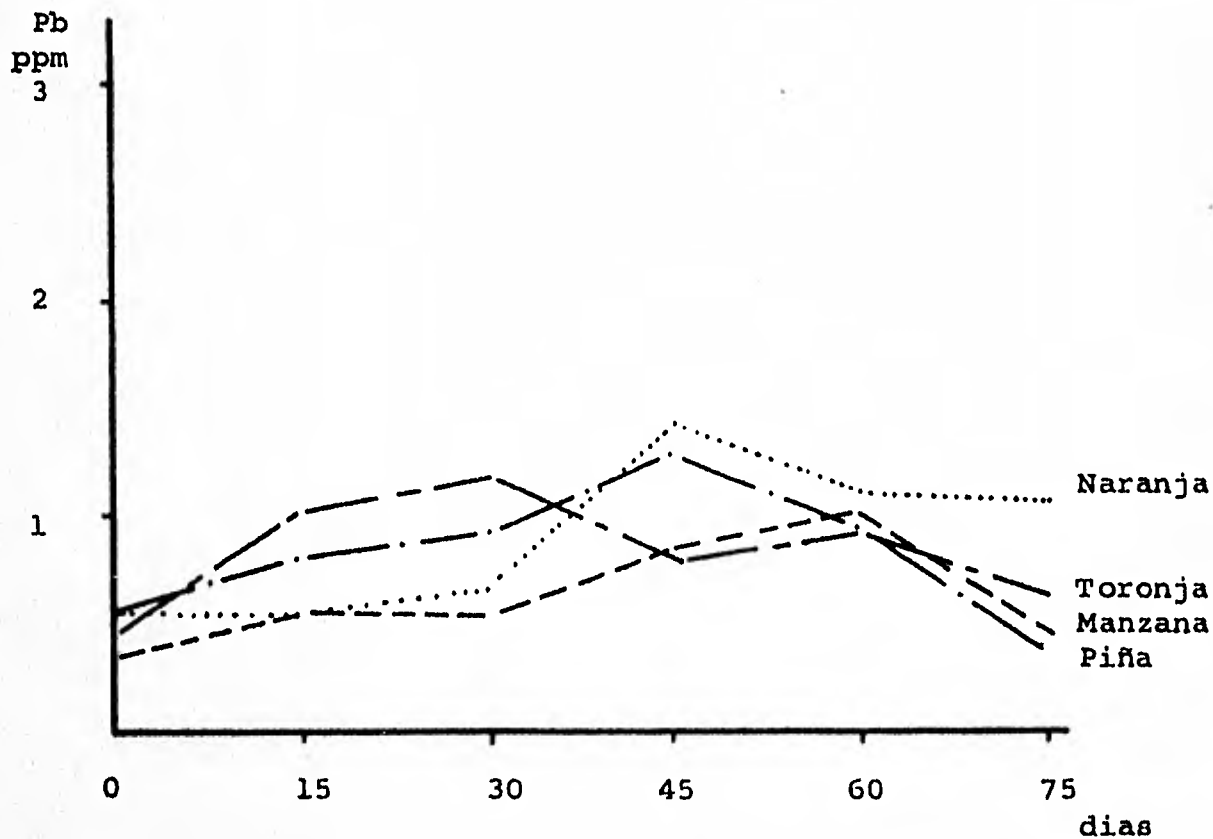
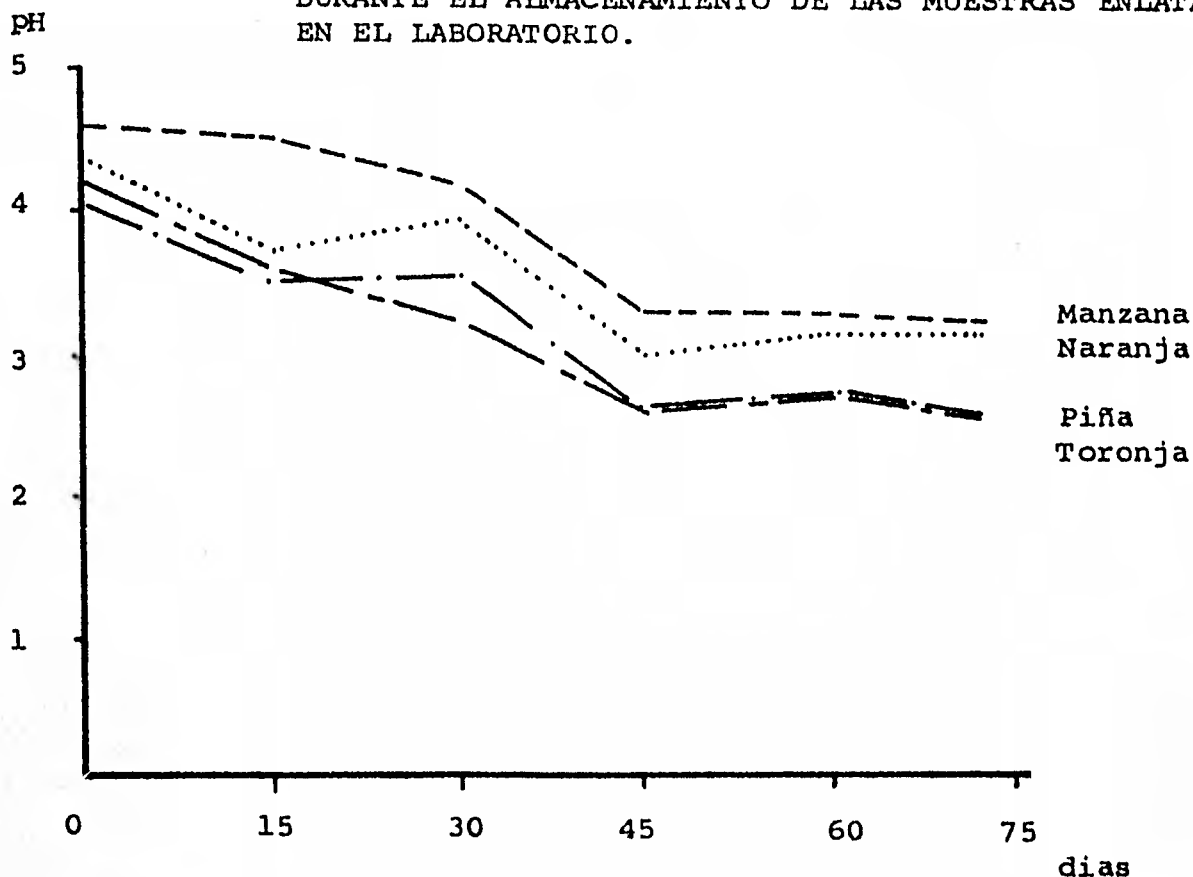
GRAFICA 5

CONCENTRACION DE Pb (ppm), CAMBIOS DE pH DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LA MARCA "E"



GRAFICA 6

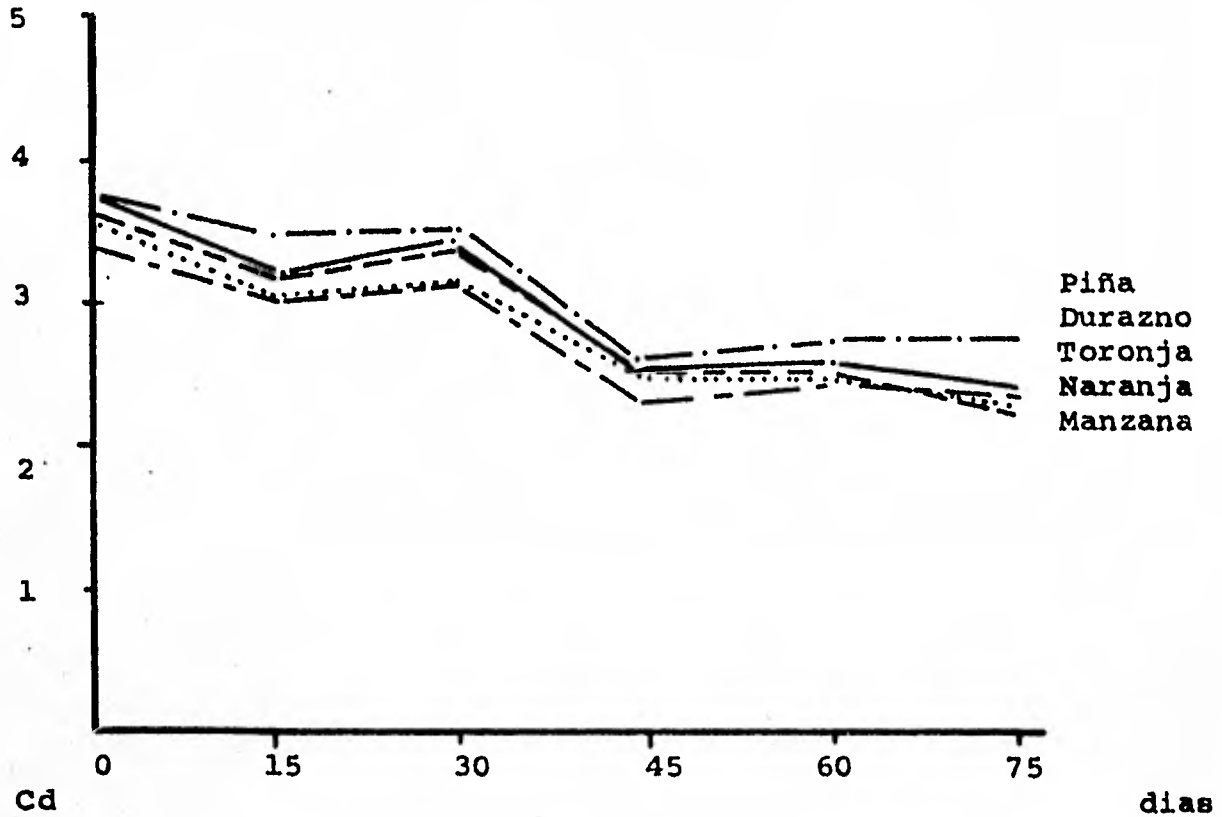
CONCENTRACION DE Pb (ppm), CAMBIOS DE pH DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS ENLATADAS EN EL LABORATORIO.



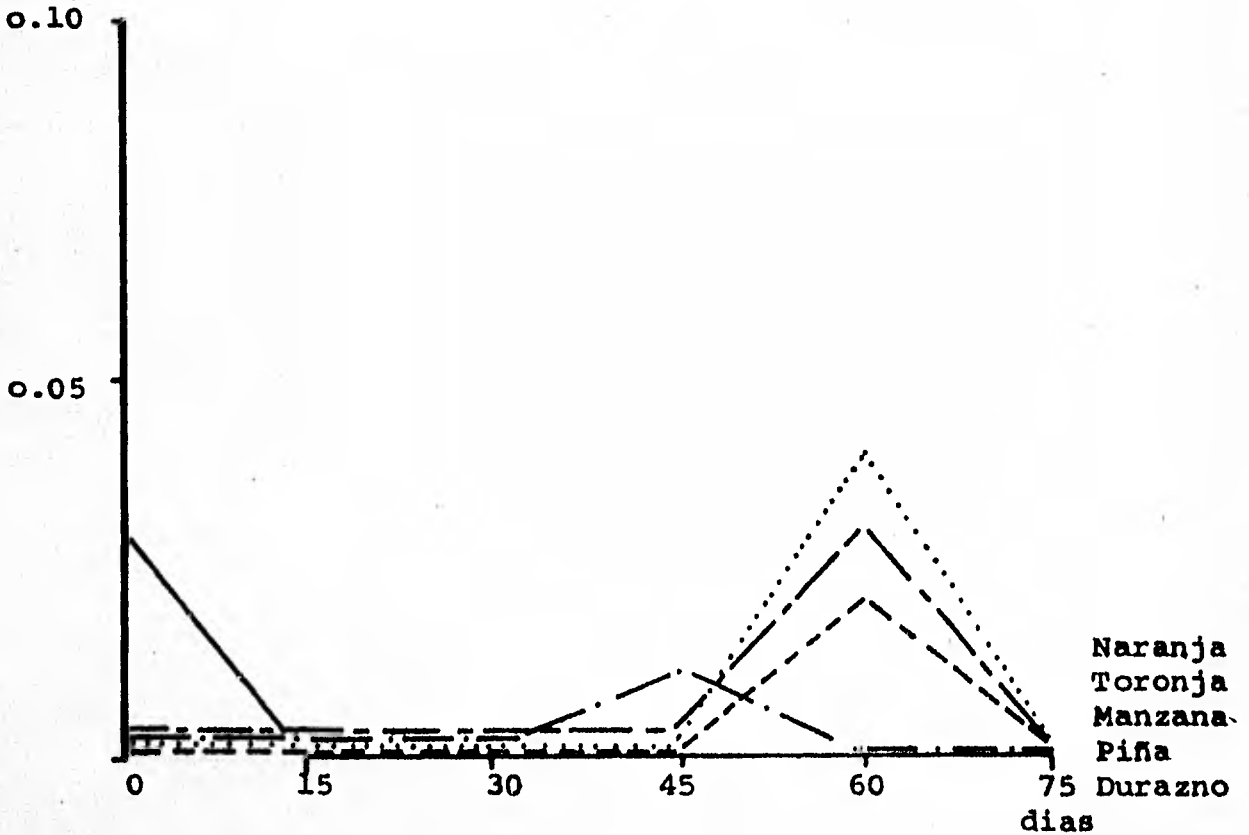
GRAFICA 7

CONCENTRACION DE Cd (ppm), CAMBIOS DE pH DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LA MARCA "C"

pH



Cd
ppm



1.- MANEJO DE LA INFORMACION

Los resultados se sometieron a análisis estadístico para encontrar la media (\bar{X}) de las concentraciones de Pb en los jugos, para tal efecto se empleo la siguiente fórmula.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Donde:

\bar{X} = El promedio de las concentraciones de Pb de las muestras

$\sum X_i$ = Suma de las concentraciones de Pb de las muestras.

n = Número de muestras

La desviación estándar se calculo utilizando la siguiente fórmula.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

S = Desviación estándar

X_i = Concentración de Pb encontrada en cada muestra

\bar{X} = Promedio de las concentraciones de Pb

n = Número de muestras

Con la siguiente expresión y los datos de \bar{X} y S se calcularon los intervalos de confianza para la media, con un nivel de significancia del 5%.

$$\bar{X} \pm 2.57 \frac{S}{\sqrt{n}}$$

\bar{X} = Promedio de las concentraciones de Pb de las -
muestras

2.57 = Factores de tablas "t" de Student

S = Desviación estándar

\sqrt{n} = Raíz cuadrada del número de muestra

Para las pruebas de hipótesis se empleó la si-
guiente fórmula.

$$t_c = \frac{\bar{X} - \mu}{\frac{S}{\sqrt{n}}}$$

t_c = t calculada. (Se emplea para determinar si la
discrepancia entre \bar{X} y μ es grande o no).

\bar{X} = Promedio de las concentraciones de Pb

μ = Valor específico (En este caso es el límite má-
ximo permitido de plomo).

S = Desviación estándar

n = Número de muestras

Finalmente, para obtener la correlación lineal en-
tre datos de pH y las concentraciones de plomo se ---
empleó la siguiente fórmula.

$$r = \frac{\sum XY - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{(\sum x^2 - n \bar{x}^2) (\sum y^2 - n \bar{y}^2)}}$$

X = Resultados obtenidos de las medidas de pH

Y = Concentraciones de Pb

\bar{x} = Valor medio de las concentraciones de pH

\bar{y} = Valor medio de las concentraciones de Pb

La ecuación lineal de regresión que se empleó fué:

$$Y_i = \alpha_i + \beta_i X_i$$

(La regresión lineal es la técnica estadística que

mide y expresa la forma de asociación y entre dos variables. En está se postula que los datos se pueden - representar en una línea recta que describe el tipo - de asociación que tienen las dos variables y es posible predecir el valor de una de ellas en función de la otra. Este modelo es válido únicamente para una región restringida de valores de X.)

Los Intervalos de confianza para la media aparecen en la tabla No. 1, la prueba de hipótesis para los resultados de Pb en la tabla NO. 2 y los coeficientes de correlación lineal, regresión y la ecuación de regresión, para los jugos de naranja, manzana y toronja - en las tablas 3,4 y 5 respectivamente.

TABLA I

INTERVALOS DE CONFIANZA CON ($\alpha = 0.05$) PARA LAS CONCENTRACIONES DE PLOMO.

1) Intervalo de confianza de todos los sabores por cada marca en cada tiempo
DIAS

		0	15	30	45	60	75
Marca	A	(0.34, 1.46)	(0.11, 0.53)	(0.37, 0.65)	(0.64, 1.78)	(0.51, 0.85)	(0.49, 0.75)
	B	(0.28, 0.94)	(0.15, 0.47)	(0.20, 0.52)	(0.71, 1.87)	(0.79, 1.33)	(0.90, 1.42)
	C	(0.34, 0.56)	(0.15, 0.29)	(0.10, 0.56)	(0.64, 1.18)	(0.33, 0.89)	(0.29, 0.91)
	D	(0.37, 0.65)	(0.22, 0.70)	(0.27, 0.95)	(0.29, 0.93)	(0.54, 0.88)	(0.49, 0.95)
	E	(0.00, 2.40)	(0.00, 1.62)	(0.00, 3.38)	(0.81, 1.41)	(0.00, 1.90)	(0.00, 2.42)
Jugos Lab.		(0.32, 0.60)	(0.41, 1.07)	(0.40, 1.28)	(0.63, 1.57)	(0.86, 1.14)	(0.28, 1.12)

2) Intervalo de confianza por sabor y marca en todos los tiempos.

		Piña	Naranja	Toronja	Durazno	Manzana
Marca	A	(0.60, 1.20)	(0.17, 1.15)	(0.25, 1.23)	(0.18, 0.98)	(0.30, 1.00)
	B	(0.31, 0.67)	(0.22, 1.50)	(0.26, 1.10)	(0.55, 1.17)	(0.22, 1.60)
	C	(0.09, 0.83)	(0.34, 0.86)	(0.25, 0.67)	(0.33, 0.89)	(-----)
	D	(0.55, 0.79)	(0.66, 1.00)	(0.21, 0.71)	(0.35, 0.65)	(0.40, 0.73)
	E	(0.22, 0.74)	(-----)	(-----)	(0.67, 1.35)	(0.86, 1.66)
Jugos Lab.		(0.58, 1.14)	(- - - - -)	(0.56, 1.12)	(-----)	(0.37, 0.89)

3) Intervalos de confianza por cada sabor en los diferentes tiempos de todas las marcas.

DIAS

	0	15	30	45	60	75
Piña	(0.34,0.86)	(0.25,0.73)	(0.15,0.81)	(0.78,1.34)	(0.47,0.91)	(0.51,0.97)
Manzana	(0.25,0.95)	(0.16,0.78)	(0.06,1.46)	(0.37,1.79)	(0.61,1.19)	(0.34,1.66)
Naranja	(0.21,1.31)	(0.18,0.60)	(0.15,0.88)	(0.39,1.67)	(0.70,1.24)	(0.65,1.23)
Toronja	(0.31,0.69)	(0.00,0.82)	(0.08,0.98)	(0.67,1.53)	(0.58,0.92)	(0.49,0.83)
Durazno	(0.14,1.42)	(0.01,0.87)	(0.48,0.64)	(0.49,1.33)	(0.45,1.15)	(0.46,1.00)

TABLA No. 2

PRUEBA DE HIPOTESIS PARA CONTRASTAR $H_0: \mu_{Pb} \leq 0.3 \text{ ppm}$
 Vs $H_a: \mu_{Pb} > 0.3 \text{ ppm}$.

(Para efectuar estos cálculos se empleo la fórmula descrita en la Pág.30).

	Inicio	15 días	30 días	45 días	60 días	75 días
Tc	5.83*	2.80*	4.50*	10.42*	12.50*	8.33*
Tt	2.060	2.060	2.060	2.060	2.060	2.060

* Quiere decir que la discrepancia entre datos observados y la hipótesis $H_0: \mu_{Pb} \leq 0.3$ es significativa lo cual quiere decir que es muy poco probable que $\mu_{Pb} \leq 0.3$ y es más probable que $\mu_{Pb} > 0.3$ con $\alpha = 0.05$ de riesgo.

H_0 : Hipótesis nula. Indica que la media de las concentraciones de plomo son menores o igual a 0.3 ppm.

H_a : Hipótesis de alternativa. La media de las concentraciones del Pb son mayores que 0.3 ppm.

T_t : Representa los valores de los coeficientes necesarios para obtener los límites de confiabilidad para varias posibilidades de α (la probabilidad deseada en confiabilidad) y los tamaños de muestra (expresados como - grados de libertad, $n-1$).

TABLA No. 3

COEFICIENTES DE CORRELACION Y REGRESION PARA pH Y CONTE-
NIDO DE PLOMO EN JUGOS DE NARANJA.

$$\begin{aligned} \alpha &= a = 1.5939 \\ \beta &= b = -0.2580 \text{ (Coeficiente de regresión)} \\ & r^2 = 0.1173 \\ & r = -0.3421 \text{ (Coeficiente de correlación)} \\ \hat{Y}_i &= 1.59 - 0.25 x_i \text{ (Ecuación de regresión)} \end{aligned}$$

Al efectuarse al ANOVA para los jugos de naranja se encontró lo siguiente, Mo. Ajustado $\alpha = 0.05$.

F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	F.c.	F _t (1,30)
Reg.	1	0.40	0.40	3.63	4.17
Error	28	3.26	0.11		
T.A. \bar{X} .	29	3.66			

Fv = Fuente de varianza

G.L = Grados de libertad

S.C. = Suma de cuadrados

C.M. = Cuadrados medios

Fc = Valor calculado que mide la discrepancia que hay entre los datos.

Ft = Valor teórico de tablas

Reg = Regresión lineal

TAX = Total ajustado

Fig.5 Línea de Regresión del sabor Naranja.

Y= Concentración de Plomo. (ppm.)

X= Valores de pH.

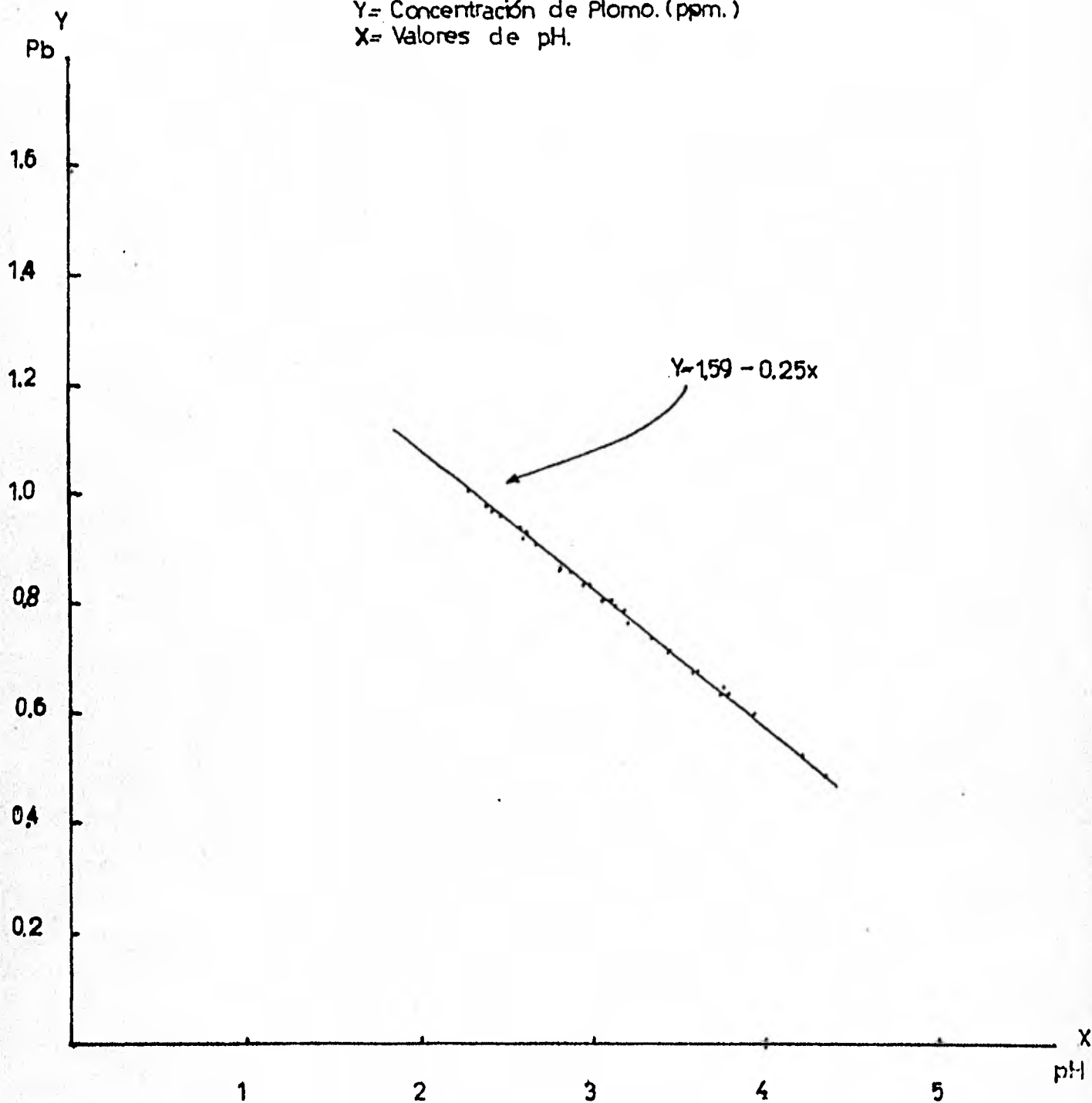


TABLA No. 4

COEFICIENTES DE CORRELACION Y REGRESION PARA pH Y CONTE-
NIDO DE PLOMO EN JUGOS DE MANZANA.

$$\alpha = a = 1.7486$$

$$\beta = b = -0.2966 \text{ (Coeficientes de regresión)}$$

$$r^2 = 0.2040$$

$$r = -0.4519 \text{ (Coeficientes de correlación).}$$

$$\hat{Y}_i = 1.74 - 0.29 x_i \text{ (Ecuación de regresión)}$$

El ANOVA para sabor de manzana fue el siguiente:
Mod. ajustado $\alpha = 0.05$.

F.v.	G.L.	S.C.	C.M.	F _c	F _t (1,30)
Reg.	1	1.98	1.98	14.14	4.17
Error	28	4.03	0.14		
T. AJ. \bar{X}	29	6.01			

TABLA No. 5

COEFICIENTES DE CORRELACION Y REGRESION PARA pH Y CONTENIDO DE PLOMO EN JUGOS DE TORONJA.

$$\alpha = a = 1.2982$$

$$\beta = b = -0.2242 \text{ (Coeficientes de regresión)}$$

$$r^2 = 0.0846$$

$$r = -0.2909 \text{ (Coeficientes de correlación)}$$

$$\hat{Y}_i = 1.29 - 0.22 X_i \text{ (Ecuación de regresión)}$$

El ANOVA para el sabor de Toronja fue el siguiente: Mod. Ajustado $\alpha = 0.05$.

F.v.	G.L.	S.C.	C.M.	Fc.	$F_t (1,30)$
Reg.	1	0.59	0.59	0.07	4.17
Error	28	2.23	7.96		
T.Aj. \bar{X}	29	2.82			

IV. DISCUSION DE RESULTADOS

En los jugos de Manzana, Naranja y Toronja al efectuar el análisis de varianza se tiene que el coeficiente de regresión es significativo (tablas 3,4 y 5), lo que nos dice que hay regresión lineal y al parecer representa conceptualmente la hipótesis propuesta (pH -- esta relacionado con la cantidad de Pb en los jugos enlatados y con el tiempo de almacenamiento) y aunque los coeficientes de correlación son significativos para las frutas analizadas, (manzana, naranja y toronja) éstos denotan una asociación negativa (inversa) no muy estrecha ($r = - 0.4519$, $r = - 0.342$ y $r = - 0.2909$ para manzana, naranja y toronja respectivamente es decir la relación establece que a medida que el pH aumenta, la concentración de plomo disminuye.

En la ecuación lineal de regresión $Y_i = \alpha_i + \beta X_i$ interpretamos lo siguiente para cada sabor.

$$\text{Naranja } Y_i = 1.59 - 0.25 X_i$$

Nos indica que cuando los valores de pH son cercanos a cero la concentración de Pb esta cerca de 1.59 ppm y cuando los valores de pH son más grandes la concentración de Pb disminuye y se debe mencionar que con un cambio en una unidad de pH disminuye en 0.258 la concentración de Pb.

$$\text{Toronja: } Y_i = 1.29 - 0.22 X_i$$

Nos dice que cuando los valores de pH son cercanos a cero la concentración de Pb esta cerca de 1.29 ppm y cuando los valores de pH son más grandes la concentración de Pb disminuye y se debe mencionar que un cambio en una unidad de pH disminuye en 0.22 la concentración de Pb.

$$\text{Manzana: } Y_i = 1.74 - 0.29 X_i$$

Nos indica que cuando los valores de pH son cercanos a cero la concentración de Pb esta cerca de 1.74

ppm y cuando los valores de pH son más grandes, la concentración de Pb disminuye y se debe mencionar que un cambio en una unidad de pH disminuye en 0.29 la concentración de Pb.

Como anteriormente se mencionó de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud el contenido de plomo en jugos de frutas enlatados, no debe exceder de 0.3 ppm, por lo tanto la discusión se establecerá para contestar si los jugos de las marcas comerciales estudiadas cumplen con esta norma.

En la tabla 2 se observa que la hipótesis estadística $H_0 = \mu_{Pb} \leq 0.3$ ppm, se rechaza a un nivel del 5%, o sea que los jugos de las marcas y frutas analizadas no satisfacen la norma; esto es más evidente al observar la tabla I en la que aparecen los intervalos de confianza para la media en todos los tiempos (1) y que son superiores a lo establecido en la norma.

De manera análoga, al considerar en la misma tabla (2,3) se observan los hechos anteriormente mencionados.

En cuando al Cadmio, la OMS establece 0.05ppm, como límite de tolerancia provisional.

Al observar la gráfica 7 se concluye que este elemento no es problema para la salud, dado que las concentraciones encontradas en la mayoría de las muestras no superan el límite establecido.

El pH que presentaron los jugos enlatados en el laboratorio fue de 4.65 al principio y al final del análisis de 2.60.

En los jugos comerciales se encontraron latas sin barniz en el cuerpo como en las tapas.

Todos los jugos muestran un incremento notable en la concentración de Pb a los 45 días de almacenamiento.

Se supone que tal fenómeno se debe al bajo valor -

de pH, que se presenta en ese tiempo y que al llegar a -- los 60 días, la concentración de Pb disminuya, debido probablemente a la formación de algún complejo de Pb, que -- no es soluble y por lo tanto no detectable en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (ejem. $PbSO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$).

Por consiguiente de ser así no se presentarían problemas al ser ingeridos por el hombre, pues este compuesto -- tampoco sería absorbido en el proceso digestivo.

V.- CONCLUSIONES

- 1.- Los productos evaluados rebasan el límite de tolerancia establecido para el plomo por la Organización mixta FAO/OMS.
- 2.- La concentración de cadmio en los jugos analizados se encuentran dentro de la norma establecida por la FAO/OMS.
- 3.- La concentración de plomo encontrada, constituye un riesgo de toxicidad para aquel sector de la población que consume estos productos, como parte de su dieta normal.
- 4.- La concentración de plomo aumenta conforme baja el pH y aumenta el tiempo de almacenamiento.
- 5.- La calidad del barnizado en las latas analizadas es deficiente y por lo tanto se cree, ello sea un factor determinante que permite el paso del plomo en los jugos analizados.
- 6.- Los resultados del trabajo demuestran que hay un control de calidad deficiente en cuanto al contenido de plomo en los jugos enlatados de las empresas que los elaboran, así como el poco control que la S.S.A. tiene sobre estos jugos enlatados en los referente a la concentración de plomo que estos presentan.
- 7.- Se recomienda hacer estudios subsecuentes para determinar las causas del porque la concentración de Pb es notable alta a los 45 días de almacenamiento y posteriormente disminuye.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cañedo, D. Luis., García, R., Horacio, Méndez, R. Ignacio.
Principios de Investigación Médica
DIF. México (1977)
Pag. 289-315, 365-377
- 2.- Catala, L.R., Durán, L., Llacer T.
Contenido de plomo en Conservas Vegetales
Rev. Agroquímica y Tecnología de Alimentos (España)
17, Núm. 2, Junio (1977)
- 3.- Catala, L.R.
Control de Calidad de los envases de hojalata barnizada en la industria de Conservas Vegetales
Rev. Agroquímica y Tecnología de Alimentos (España)
17, Núm. 2, Junio (1977)
- 4.- FAO/OMS
Evaluación de diversos aditivos alimentarios y de los contaminantes Mercurio, Plomo y Cadmio
Inf. No. 50 Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
Roma (1975)
- 5.- Huisingh, D. y Huisingh, J.
Factores que influyen a la toxicidad de los metales pesados en los alimentos.
Tecnol. Alimentos (Méx).
10: 145-158, (1975)
- 6.- Little, M. Thomas, Hills, F. Jackson
Métodos estadísticos para la investigación en la -
Agricultura.
Ed. Trillas
México (1976)
- 7.- Longman. De. Bussy Enciclopedia

Material and Technology Vegetable Food Products -
Lexuries.

Vol. 7, Pag. 711-723

(1975)

- 8.- Parada, A.E., Velasco, G.Q., Avila M.
Determinación del contenido de plomo en alimentos -
enlatados.
Tecnol. de Alimentos (Méx).
10: 170-173 (1975)
- 9.- Ramírez Muñoz Juan (Beckman Instrument, Inc.)
Atomic Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic
Absorption Flame Photometry
Elsevier Publishing Co. (1968)
Pag. 1-42, 45-65
- 10.- Robinson, W. James
Atomic Absorption Spectroscopy
Marcel Dekker Inc. (1966)
Pag. 1-15
- 11.- Slavin, W. (Perkin-elmer Co.)
Atomic Absorption Spectroscopy
Interscience Publishers
John Wiley & Sons. (1968)
Pag. 148-162
- 12.- Somers, E.
The Toxic Potential of Trace Metals in Foods.
Journal of Food Science
39, 215 (1974)
- 13.- Thomas, B.J. Roughan, A., Watters, E.D.
Lead and Cadmium Content of Some Vegetable Foodstuffs
Journal Science Food Agri.
24, 443 (1973)
- 14.- Alfaro Garcés, Juan
Determinación comparativa por colorimetría y Absorción
Atómica de Sn, Pb, y As, como elementos contaminantes
en algunos alimentos enlatados.
Tesis. Facultad de Química UNAM.
(1978)

15.- Martínez Fayirau, K. Fabian

Estudio monográfico para la determinación de As, -
Cd, Co, Cu, Cr, Pb y Zn.

Tesis Facultad de Química U.N.A.M.

(1978)